



答 弁 書

特許庁審査官 青木 千歌子 殿

1. 国際出願の表示 PCT/JPO3/02640

2. 出願人

名 称 三井金属鉱業株式会社
MITSUI MINING & SMELTING
CO., LTD

あて名 〒141-8584 日本国東京都品川区大崎1丁目1番1号
11-1, O s a k i 1 - c h o m e ,
S h i n a g a w a - k u , T o k y o 1 4 1 - 8 5 8 4 ,
J A P A N

国 籍 日本国 J a p a n

住 所 日本国 J a p a n

3. 代理人

氏 名 (7208) 弁理士 竹内 三郎
TAKEUCHI Saburo



あて名 〒105-0001 日本国東京都港区虎ノ門2丁目6番4号
虎ノ門11森ビル2階 竹内国際特許事務所
c/o TAKEUCHI & ASSOCIATES
2F., Toranomom 11 Mori Bldg.,
6-4, Toranomom 2-chome,
Minato-ku, Tokyo 105-0001,
J a p a n

4. 通知の日付 13. 04. 04

5. 答弁の内容

1) 文献1に関する見解に対する答弁

- ① 審査官は、請求の範囲1乃至9が新規性及び進歩性を有しない理由として、文献1の表1に示された比較例1の電解条件に基づき、「文献1には硫酸マンガンおよび硫酸溶液を電解液として電解を行い、電解二酸化マンガンを製造する方法において、90℃の電解温度、40A/m²の電解電流密度、80g/Lの硫酸濃度で電解する電解二酸化マンガンの製造方法が教示され、得られた電解二酸化マンガンの比表面積は47m²/gであることも教示され、さらに、得られた電解二酸化マンガンはマンガン乾電池、特にアルカリマンガン乾電池に用いられることも教示されている。」と指摘されています。
- ② しかし、文献1の比較例1に示された電解条件は、一般的に見れば、電解

二酸化マンガンを製造するには硫酸マンガンの濃度が低過ぎます。実際、その電解条件で電解を行った結果、添付の実験成績証明書①に示されるとおり、電解日数2日目には電解電圧が5Vに達してそれ以降の電解不能となりました。

文献1の比較例1に示される電解条件で電解二酸化マンガンを得るには、文献1の内容には示されていない特殊な装置や特殊な方法を実施する必要であり、一般的な方法では電解二酸化マンガンを製造することすら困難です。まして、本願請求の範囲1に記載の電解二酸化マンガンを得ることは困難であり、文献1の内容中に本願請求の範囲1の電解二酸化マンガ及びこれを用いた電池用正極活物質が記載されているとは到底認められません。

③ また、文献1には、200～400℃での重量減少或いは200～400℃の加熱過程で失われる結合水含有量に着目した記載は存在しませんし、審査官が指摘される電解条件は、文献1の発明において比較例としての電解条件ですから、この電解条件の周辺について試験してみようとする動機付けにもなりません。むしろこの先行技術は本件発明から遠ざける方向に導いているものと認められますから（ガイドラインIV-8. 8. (D) 参照）、文献1の記載内容に基づいて、請求の範囲1乃至9の電解二酸化マンガ及びこれを用いた電池用正極活物質に到達することが当業者にとって自明であるはずがありません。

④ なお、上記説明でも審査官にご納得いただけない場合、出願人は、文献1の比較例1に示された電解条件で得られる電解二酸化マンガを、請求の範囲1の内容からそっくり除外する旨の補正をする用意がありますので、この点もご考慮ください。

2) 文献2に関する見解に対する答弁

① 審査官は、請求の範囲1乃至9が進歩性を有しない理由として、「文献2には、マンガ乾電池に用いる電解二酸化マンガに関し、結合水含有率が3.0重量%未満の場合には初期放電特性が低下することが教示されている。文献2における結合水含有率が3.0重量%未満であると電池の特性が低下する旨の示唆から、結合水含有率が3.0重量%以上の電解二酸化マンガからなる正極活物質及びそれらを用いた電池の発明をすることは、当業者にとって容易である。」と指摘されています。

② しかし、本件発明の如く200～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量を特定することと、文献2の如く120～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量を特定することとは、技術的な意味が異なります。

実験成績証明書②において、サンプルAは、本願の比較例1Aに基づいて作製したものであり、サンプルBは本願の実施例9Aに基づいて作製したものであり、サンプルCは本願の実施例3Aに基づいて作製したものです。

ここで、注目すべきは、サンプルA、Bを比較した場合、120～400℃の重量減少量については、サンプルAに比べてサンプルBが少ないのに対して、200～400℃の重量減少量についてはその逆で、サンプルAに比べてサンプルBが多くなっている点です。このことは、120～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量が多いからと言って、必ずしも200～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量も多いとは限らないことを意味しており、技術的な意味が異なることを証明しています。

さらに、サンプルA、Bの電池特定（ハイレートパルス特性）を比較すると、200～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量が多いサンプルBの方が優れた電池特定（ハイレートパルス特性）を示す結果となっており、この結果は、120～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量に着目したの

では決して予想し得ないものです。

このように、本件発明の如く200～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量を特定することと、文献2の如く120～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量を特定することとは、技術的な意味が異なり、しかも、200～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量に着目して電解二酸化マンガンを選択することにより、文献2の発明では予想できない効果を得ることができます。

③ そして、文献2の内容中には、200～400℃での重量減少やこの温度範囲の加熱過程で失われる結合水量に着目した記載は一切ないので、技術意味の異なる請求の範囲1の電解二酸化マンガンを経験2に基づいて想到することが当業者にとって自明であるはずがありません。

3) 文献3に関する見解に対する答弁

① 審査官は、請求の範囲1乃至9が進歩性を有しない理由として、「文献3には、120℃以上400℃を超えない範囲での熱処理により除去される水のモル数が、Mn原子1モル当り0.16以上である電解二酸化マンガンを経験液系マンガン電池の正極活物質とすることが教示されている。そして、Mn原子1モル当り0.16以上の水は、計算によれば3.2%以上に相当する。」と指摘されています。

② しかし、上述のように、本件発明の如く200～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量を特定することと、120～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量を特定することとは、技術的な意味が異なり、200～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量を多いからと言って、必ずしも120～400℃の加熱過程で失われる結合水の含有量が多いことには結び付きません。

③ そして、文献3の内容中には、200～400℃での重量減少やこの温度範囲で失われる結合水量に着目した記載は一切ないので、技術意味の異なる請求の範囲1の電解二酸化マンガン及びそれからなる電池用正極活物質を経験3に基づいて想到することが当業者にとって自明であるはずがありません。

4) 請求の範囲2乃至9に関する見解に対する答弁

請求の範囲2乃至9は、請求の範囲1に従属する請求の範囲ですので、請求の範囲1が進歩性を有する限り、当然に進歩性を有します（ガイドラインIV-8.10.参照）。

なお、請求の範囲5において、当初「・・・行い、電解二酸化マンガンを経験する方法において」とありましたが、これを、「・・・行い、請求項1記載の電解二酸化マンガンを経験する方法において、」と補正することによって、請求の範囲5乃至8は、請求の範囲1に従属する請求の範囲となりましたので、ご留意ください。

6. 添付書類の目録

- 1) 実験証明書①
- 2) 実験証明書②

平成 16 年 06 月 04 日

実験成績証明書 ①

(作成者)

三井金属 電池材料事業部

技術部 特許担当 畑 祥巳 印



(管理者)

三井金属 電池材料事業部

技術副部長

小山 昭 印



1. 実験日

平成 16 年 05 月 16 日～平成 16 年 05 月 28 日

2. 実験場所

三井金属 電池材料事業部 技術部

電満電解 試験室

3. 実験者

三井金属電池材料事業部

竹原電池材料工場

氏名 蔭井 慎也 印

氏名 越智 康弘 印



4. 実験の目的

PCT出願 (JP03/02640、以下「本願」という) に対する第1回PCT見解書にて引用された文献1 (JP 2002-289185) に記載された比較例1の電解二酸化マンガンの製造条件と、本願の実施例1に記載された電解二酸化マンガンの製造条件とを比較検討する。

5. 実験内容

1) 文献1の比較例1に記載された電解条件に基づいて電解を行った。

加温装置を設けた5Lビーカーを電解槽とし、陽極としてチタン板を、陰極として黒鉛板をそれぞれ交互に懸吊し、電解槽の底部に硫酸マンガンからなる電解補給液の導入管を設けた。電解補給液を前記電解槽に注入しながら、電解するに際して電解液の組成をマンガン20g/L、硫酸濃度80g/Lとなるように調整し、電解浴の温度を90℃に保ち電流密度40A/m²で電解を行った

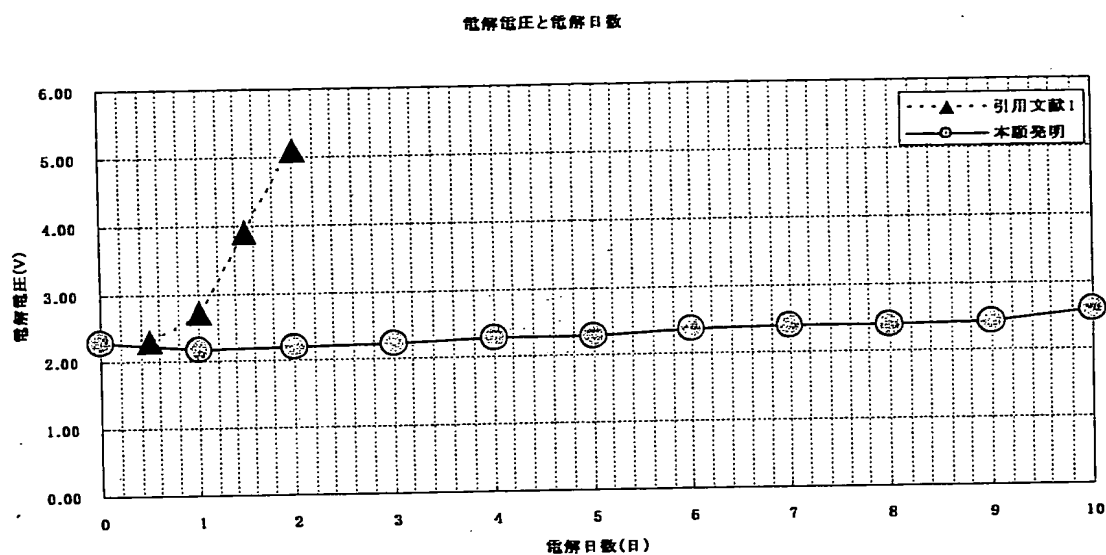
2) 本願の実施例1に記載された電解条件に基づいて電解を行った。

加温装置を設けた5Lビーカーを電解槽とし、陽極としてチタン板を、陰極として黒鉛板をそれぞれ交互に懸吊し、電解槽の底部に硫酸マンガンからなる電解補給液の導入管を設けた。電解補給液を前記電解槽に注入しながら、電解するに際して電解液の組成をマンガン40g/L、硫酸濃度75g/Lとなるように調整し、電解浴の温度を90℃に保ち電流密度35A/m²で10日間電解を行った。

6. 実験結果

下記図に示されるように、文献1（比較例1）に記載された電解条件では、電解日数＝2日目で、電解電圧が通常同時期の3倍くらいの5Vに達して電解不能になった。これより、文献1の比較例1に示されている電解条件では、電解二酸化マンガンは得られないことが判明した。このような結果となった正確な理由は不明であるが、技術常識からすれば、硫酸マンガン濃度が低過ぎたため、マンガンイオンの拡散、酸化の作用のために電解電圧が上昇したものと考えられる。いずれにしろ、文献1の比較例1に示された電解条件の下で電解二酸化マンガンを得るには、文献1に示されていない特殊な装置或いは特殊な条件が必要である。

（実験データ）



以上

平成 16 年 06 月 04 日

実験成績証明書②

(作成者)

三井金属 電池材料事業部

技術部 特許担当 畑 祥巳 印



(管理者)

三井金属 電池材料事業部

技術副部長

小山 昭 印



1. 実験日

平成 16 年 04 月 19 日～平成 16 年 05 月 28 日

2. 実験場所

三井金属 電池材料事業部 技術部

電解試験室、物理試験室、電池性能試験室

3. 実験者

三井金属電池材料事業部

電池材料工場

氏名 蔭井 慎也



氏名 越智 康弘



4. 実験の目的

PCT出願 (JP03/02640、以下「本願」という) の第1回PCT見解書にて引用された文献2 (JP9-188519) に記載された結合水含有率と、本願発明が特定する結合水含有率との技術意味の違いを明らかにする。

5. 実験内容

<示差熱分析条件>

示差熱熱量同時測定装置 (Thermo Gravimetry /Differential Thermal Analyser: TG-DTA, 「Mac-Science 社製TG-DTA2000S」) を用いて、サンプル量: 40mg、試料容器: アルミナ製、昇温速度: 5℃/分 (常温～560℃付近まで)、サンプリングタイム: 1秒、雰囲気ガス: 空気 (100mL/分)、標準物質: アルミナ粉、装置雰囲気温度: 15～30℃の条件下で、所定温度範囲の重量減少を測定した。

<サンプル作製方法>

(サンプルA：本願の比較例1Aに基づいたもの)

加温装置を設けた5 Lビーカーを電解槽とし、陽極としてチタン板を、陰極として黒鉛板をそれぞれ交互に懸吊し、電解槽の底部に硫酸マンガンからなる電解補給液の導入管を設けた。電解補給液を前記電解槽に注入しながら、電解するに際して電解液の組成をマンガン40 g/L、硫酸濃度75 g/Lとなるように調整し、電解浴の温度を90℃に保ち電流密度55 A/m²で20日間電解を行った。

(サンプルB：本願の実施例9Aに基づいたもの)

加温装置を設けた5 Lビーカーを電解槽とし、陽極としてチタン板を、陰極として黒鉛板をそれぞれ交互に懸吊し、電解槽の底部に硫酸マンガンからなる電解補給液の導入管を設けた。電解補給液を前記電解槽に注入しながら、電解するに際して電解液の組成をマンガン40 g/L、硫酸濃度75 g/Lとなるように調整し、電解浴の温度を98℃に保ち電流密度35 A/m²で20日間電解を行った。

(サンプルC：本願の実施例4Aに基づいたもの)

加温装置を設けた5 Lビーカーを電解槽とし、陽極としてチタン板を、陰極として黒鉛板をそれぞれ交互に懸吊し、電解槽の底部に硫酸マンガンからなる電解補給液の導入管を設けた。電解補給液を前記電解槽に注入しながら、電解するに際して電解液の組成をマンガン40 g/L、硫酸濃度75 g/Lとなるように調整し、電解浴の温度を90℃に保ち電流密度20 A/m²で20日間電解を行った。

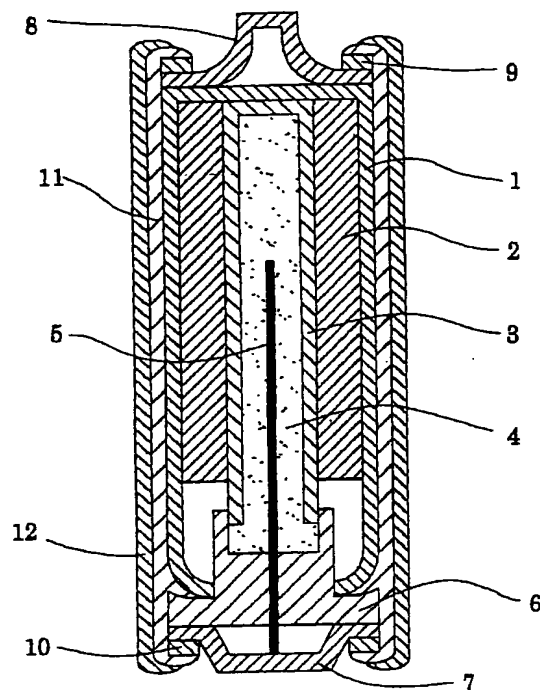
<LR6 電池作製条件>

電解二酸化マンガン为正極活物質として、LR6（単3）型のアルカリマンガン電池を作製した。ここで、電池の電解液としては、濃度40%の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものに、ゲル化剤としてカルボキシメチルセルロースとポリアクリル酸ソーダを1.0%程度加えたものを用いた。また、負極活物質として亜鉛粉末3.0 gを用い、この負極活物質と上述した電解液1.5 gとを混合してゲル状化したものをそのまま負極材とした。このように作製したアルカリマンガン電池の縦断面図を図1に示す。

図1に示すように、本発明にかかるアルカリマンガン電池は、正極缶1の内側に配置された電解二酸化マンガンからなる正極活物質2と、正極活物質2の内側にセパレータ3を介して配置されたゲル状化亜鉛粉末からなる負極材4とを具備する。負極材4内には負極集電体5が挿入され、この負極集電体5が正極缶1の下部を塞ぐ封口体6を貫通して当該封口体6の下方に設けられた負極底板7と接合されている。一方、正極缶1の上側には正極端子となるキャップ8が設けられている。キャップ8及び負極底板7を上下から挟む絶縁リング9、10が設けられ、これら絶縁リング9、10を介してキャップ8及び負極底板7を固定すると共に、正極缶1の外周を覆うように熱収縮性樹脂チューブ11及びこれ

を覆う外装缶 1 2 が設けられている。

【図1】アルカリマンガン電池の断面図である。



<電池特性測定条件>

アルカリマンガン電池について、20℃、放電電流1500mAで10秒ON、50秒OFFのパルス繰り返し放電を行い、カット電圧（終止電圧）0.9Vまでのパルス回数を測定した。比較例1Aの値を100%としてパルス特性を評価した。

6. 実験結果

サンプル種	引用文献条件	本願測定条件	電池性能
	120-400℃	200-400℃	1500mA パルス
サンプルA	3.70%	2.68%	100
サンプルB	3.67%	3.01%	105
サンプルC	4.06%	3.12%	112

手 続 補 正 書
(法第11条の規定による補正)



特許庁審査官 青木 千歌子 殿

1. 国際出願の表示 PCT/JPO3/02640

2. 出願人

名 称 三井金属鉱業株式会社
MITSUI MINING & SMELTING
CO., LTD

あて名 〒141-8584 日本国東京都品川区大崎1丁目11番1号
11-1, O s a k i 1 - c h o m e ,
S h i n a g a w a - k u , T o k y o 1 4 1 - 8 5 8 4 ,
J A P A N

国 籍 日本国 J a p a n

住 所 日本国 J a p a n

3. 代理人

氏 名 (7208) 弁理士 竹内 三郎
TAKEUCHI Saburo



あて名 〒105-0001 日本国東京都港区虎ノ門2丁目6番4号
虎ノ門11森ビル2階 竹内国際特許事務所
c/o TAKEUCHI & ASSOCIATES
2F., Toranomom 11 Mori Bldg.,
6-4, Toranomom 2-chome,
Minato-ku, Tokyo 105-0001,
J a p a n

4. 補正の対象

請求の範囲

5. 補正の内容

- (1) 請求の範囲第19頁第5項の「電解二酸化マンガンを製造する方法において」の前に「請求項1記載の」を追加する。

6. 添付書類の目録

- (1) 請求の範囲第19頁

請 求 の 範 囲

1. 電解二酸化マンガンの電池用正極活物質において、前記電解二酸化マンガンは、当該電解二酸化マンガンを加熱した際の $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少が2.7重量%以上であることを特徴とする電池用正極活物質。
2. 前記電解二酸化マンガンの比表面積が $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の電池用正極活物質。
3. 前記電解二酸化マンガンの電位が $270 \sim 320 \text{ mV}$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電池用正極活物質。
4. 前記電解二酸化マンガンは、硫酸マンガン及び硫酸溶液を電解液として、 $85 \sim 95^{\circ}\text{C}$ の電解温度、 $20 \sim 50 \text{ A}/\text{m}^2$ の電解電流密度、 $50 \sim 100 \text{ g}/\text{L}$ の硫酸濃度で電解して得たものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電池用正極活物質。
5. (補正後)硫酸マンガンおよび硫酸溶液を電解液として電解を行い、請求項1記載の電解二酸化マンガンを製造する方法において、 $85 \sim 95^{\circ}\text{C}$ の電解温度、 $20 \sim 50 \text{ A}/\text{m}^2$ の電解電流密度、 $50 \sim 100 \text{ g}/\text{L}$ の硫酸濃度で電解することを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法。
6. 得られた電解二酸化マンガンは、当該電解二酸化マンガンを加熱した際の $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少が2.7重量%以上であることを特徴とする請求項5に記載の電解二酸化マンガンの製造方法。
7. 得られた電解二酸化マンガンの比表面積が $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項5又は6に記載の電解二酸化マンガンの製造方法。
8. 得られた電解二酸化マンガンの電位が $270 \sim 320 \text{ mV}$ であることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の電解二酸化マンガンの製造方法。